

PAT-NO: JP02003082012A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003082012 A

TITLE: METHOD FOR PRODUCING CROSS-LINKED POLYELECTROLYTE AND
CROSS-LINKED POLYELECTROLYTE

PUBN-DATE: March 19, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OKANIWA, MOTOKI	N/A
GOTO, KOHEI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JSR CORP	N/A

APPL-NO: JP2001275421

APPL-DATE: September 11, 2001

INT-CL (IPC): C08F002/44, C08F283/00, H01B001/06, H01B013/00, H01M008/02
, H01M008/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cross-linked polyelectrolyte having excellent permanency and useful as a proton conductive membrane such as an electrolyte for primary batteries, an electrolyte for secondary batteries, a solid polyelectrolyte for fuel cells, a display element, various kinds of sensors, a signal transmission medium, a solid capacitor or an ion exchange membrane while maintaining essentially possessed high proton conductivity.

SOLUTION: This cross-linked polyelectrolyte having a high cross-linking density is produced by subjecting a monomer having at least ≥2 radically polymerizable groups in one molecule to a polymerizing reaction in the presence of a proton conductive polymer.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO


[Home](#) [Index](#) [Resources](#) [Contacts](#) [Internet](#) [Search](#)

[Home](#) > [Translations Branch](#) >

Translation Request Confirmation

SERVICES

Database Search	submit
PLUS Search	submit
Book/Article Delivery	submit
Book/Journal Purchase	submit
Foreign Patents	submit
Virtual EIC	submit
Translation	submit
SIRA Automation Training	submit
STIC Demos & Events	submit
Customer Feedback	submit

RESOURCES

STIC Online Catalog
New Resources
Databases
EEDD
E-Books search
E-Journals search
Legal Tools
Nanotechnology
Reference Tools
Search Templates
Traditional Knowledge and Medicine

STIC

About Us
FAQ
Locations & Hours
News
Site Map
Staff

Search STIC Site

Thank you, GREGG CANTELMO. Your request (shown below) has been successfully sent to the STIC Translations Branch staff and a generated confirmation email was also sent to your own email address, GREGG.CANTELMO@USPTO.GOV.

Your name: GREGG CANTELMO
 Email address: GREGG.CANTELMO@USPTO.GOV
 U.S. Serial Number: 10/780968
 Phone Number: (571)272-1283
 Office Location: REM 06C81
 Art Unit: GROUP ART UNIT 1745
 Is this for the Board of Patent Appeals? No
 Date of Request: 8/29/07
 Date Needed By: 9/29/07

Document Identification

1. Patent
 Document No.: JP 53029291
 Document KIND Code: A
 Country Code: JP
 Publication Date: 3/18/1978
 Language: JAPANESE
 First Inventor Name: TAKAHASHI

Will you accept an English Language Equivalent? (No)
 For Japanese Patents, will you accept a Machine Translation? (No)

Additional Comments:

[Click here to Make Another Request.](#)

Submit questions, comments and suggestions to [Arti Shah](#)

To report technical problems, please contact [Arti Shah](#)

Please obey USPTO "Rules of the Road ([PDF Doc](#))" when using Internet resources.

If you cannot access a file because of a missing or non-working plugin, please contact the Help Desk at 2-9000 for installation assistance.

[Intranet Home](#) | [Index](#) | [Resources](#) | [Contacts](#) | [Internet](#) | [Search](#) | [Firewall](#) | [Web Services](#)

Last modified 08/29/2007 11:57:42

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-82012

(P2003-82012A)

(43)公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 2/44

283/00

H 01 B 1/06

13/00

// H 01 M 8/02

識別記号

F I

テ-マ-ト^{*}(参考)

C 08 F 2/44

C 4 J 0 1 1

283/00

4 J 0 2 6

H 01 B 1/06

A 5 G 3 0 1

13/00

Z 5 H 0 2 6

H 01 M 8/02

P

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-275421(P2001-275421)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22)出願日

平成13年9月11日 (2001.9.11)

(72)発明者 岡庭 求樹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(74)代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 架橋高分子電解質の製造方法および架橋高分子電解質

(57)【要約】

【課題】 本来有する高いプロトン伝導性を維持しつつ、かつ恒久性に優れた高分子電解質を提供することを目的とする。一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などのプロトン伝導膜として有用なものを提供する。

【解決手段】 プロトン伝導性ポリマーの存在下に、一分子中に少なくとも2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーを重合反応させることにより高架橋密度の架橋高分子電解質を製造する。

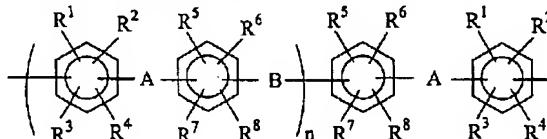
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン伝導性ポリマーの存在下に、1分子中に少なくとも2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーを重合反応させることを特徴とする架橋高分子電解質の製造方法。

【請求項2】 前記2つ以上のラジカル重合性基が、同一または異なり、アクリロイル基またはメタクリロイル基であることを特徴とする請求項1記載の架橋高分子電解質の製造方法。

【請求項3】 前記プロトン伝導性ポリマーが、スルホン化ポリアリーレンであることを特徴とする請求項1, *



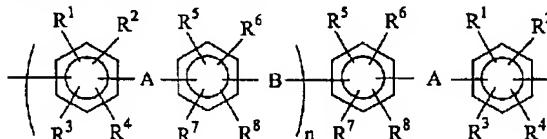
… (a2)

(一般式 (a2) 中、Aは独立に電子吸引性の基であり、Bは独立に電子供与性の原子又は2価の基であり、R¹～R⁸は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキルであり、nは2以上の整数である。)

【請求項6】 前記ポリアリーレン系重合体が、

(a) 主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位と、(b) 主鎖に電子吸引性基を有しない芳香族化合物単位とを含むポリアリーレン系共重合体であることを特徴とする請求項4記載の架橋高分子電解質の製造方法。

【請求項7】 前記単位 (a) が、下記一般式 (a1) および (a2) で表される単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の単位であり、かつ、前記単位 (b) が、下記一般式 (b1) ～(b4) で表される単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の単位であることを※



… (a2)

(一般式 (a2) 中、Aは独立に電子吸引性の基であり、Bは独立に電子供与性の原子又は2価の基であり、R¹～R⁸は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキルであり、nは2以上の整数である。)

【化4】

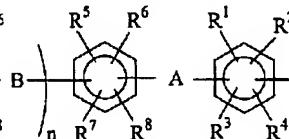
2

* 2記載の架橋高分子電解質の製造方法。

【請求項4】 前記スルホン化ポリアリーレンが、(a) 主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位を含むポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項3記載の架橋高分子電解質の製造方法。

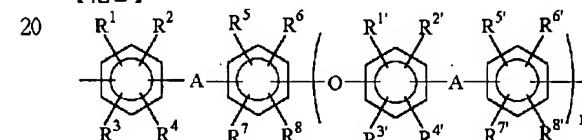
【請求項5】 前記単位 (a) が、下記一般式 (a2) で表される単位であることを特徴とする請求項4記載の架橋高分子電解質の製造方法。

10 【化1】



※特徴とする請求項6記載の架橋高分子電解質の製造方法。

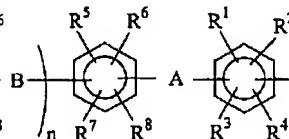
20 【化2】



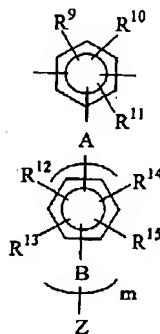
… (a1)

(一般式 (a1) 中、Aは独立に電子吸引性の基であり、R¹～R⁸およびR^{1'}～R^{8'}は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、rは0または1の整数である。)

30 【化3】



★

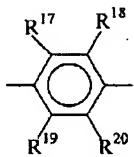


… (b1)

50 (一般式 (b1) 中、Aは電子吸引性の基であり、Bは

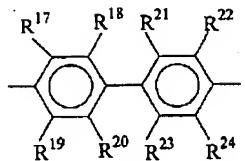
独立に電子供与性の原子または2価の基であり、R⁹～R¹⁵は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、Zはアリール基であり、mは0、1または2の整数である。)

【化5】



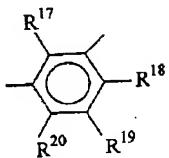
… (b2)

【化6】



… (b3)

【化7】



… (b4)

(上記一般式 (b2)～(b4) 中、R¹⁷～R²⁴は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【請求項8】N-メチルピロリドンへの不溶分が40重量%以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項記載の製造方法により得られた架橋高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐久性固体高分子電解質に関し、さらに詳しくは、高分子電解質型燃料電池や水電解セルなどの固体高分子電解質膜などに好適に用いられる耐酸化性に優れた高耐久性固体高分子電解質およびその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、高分子電解質型燃料電池や水電解セルにおける高分子電解質膜として利用される。

【0003】高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一对の電極を設け、純水素あるいは改質水素ガスを燃料ガスとして一方の電極(燃料極)へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極(空気極)へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより燃料電池反応の逆反応が起こり水素と酸素を製造するものである。

【0004】しかしながら、実際の燃料電池や水電解ではこれらの主反応の他に副反応が起こる。その代表的なものが過酸化水素(H₂O₂)の生成である。この過酸化水素(H₂O₂)の生成には、水素極では、ガス中に不純物としてあるいは意図的に混ぜることによって混入している酸素、もしくは酸素極で電解質にとけ込み水素極に拡散してきた酸素が反応に関与すると考えられ、一方、水電解でもほぼ同様に過酸化水素(H₂O₂)を生成する副反応が起こりうる。

【0005】そして、これらの電極上で発生した過酸化水素は、電極から拡散等により離反して、電解質中に移動する。この過酸化水素は酸化力の強い物質であるため、電解質を構成する多くの有機物を酸化する。その詳しいメカニズムは必ずしも明らかになっていないが、多くの場合、過酸化水素がラジカル化し、生成した過酸化水素ラジカルが酸化反応の直接の反応物質になっていると考えられる。

【0006】特開2001-118591号公報では、高分子電解質の耐久性を向上させるために、電池反応によって発生する過酸化物に対する耐酸化性に優れた高耐久性高分子電解質が開示されている。該公報では、具体的には高分子電解質中に過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物を分散配合するか、過酸化物の分解を抑制する金属過酸化物などの過酸化物安定剤を分散配合するか、フェノール性水酸基を電解質高分子に化学結合により導入するかの少なくともいずれかの手段をとっている。しかし、金属過酸化物を高分子電解質中に配合すると、極端に膜強度が低下するため、高分子電解膜を用いて燃料電池を実際に作成する際の取り付け作業時等に高分子電解膜が破れたりする重大な問題点が発生する。また、フェノール性水酸基を電解質高分子に化学結合により導入する方法により高いラジカル耐性を発現するには非常に多くのフェノール性水酸基の導入が必要であり、高分子電解質のプロトン伝導度が低下する致命的な問題が発生するため、高いプロトン導電性を維持しながら高いラジカル耐性および強韌なフィルム強度を維持する方法は限界があり、まだ不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、本来有する高いプロトン伝導性を維持しつつ、かつ恒久性に優れた高分子電解質を提供することを目的とするものである。

50 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、プロトン伝導性ポリマーの存在下に、1分子中に少なくとも2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーを重合反応させて架橋高分子電解質を製造する方法に関するものである。また、この製造方法によって得られた、N-メチルピロリドンへの不溶分が40重量%以上である架橋高分子電解質自体に関するものである。

【0009】1. [プロトン伝導性ポリマー]

プロトン伝導性ポリマーは、電解質基と炭化水素部とを有するものであって、電解質基としては、スルホン酸基、カルボン酸基等のイオン形成性官能基が挙げられる。さらに、プロトン伝導性ポリマーの炭化水素部には、電解質基を導入することが可能な部分に対し、前記電解質基が所定の導入率で導入されている。

【0010】上記電解質基が導入される炭化水素部を有する高分子化合物の具体例としては、ポリアリーレンスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、直鎖型フェノールホルムアルdehyド樹脂、架橋型フェノールホルムアルdehyド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型ポリ(トリフルオロスチレン)樹脂、架橋型(トリフルオロスチレン)樹脂、ポリ(2,3-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)樹脂、ポリ(アリルエーテルケトン)樹脂、ポリ(アリーレンエーテルスルホン)樹脂、ポリ(フェニルキノサンリン)樹脂、ポリ(ベンジルシラン)樹脂、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレン-グラフト-ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスチレン-グラフト-テトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。

【0011】本発明においては、好ましくは、プロトン伝導性ポリマーとしてスルホン化ポリアリーレンが用いられる。また、プロトン伝導性ポリマー中にラジカル反応性基を有すると、本発明で用いる1分子中に少なくとも2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーの使用量が少なくとも、N-メチルピロリドンの不溶分が多い架橋高分子電解質が得られるので好ましい。該ラジカル反応性基としては、フリーラジカルにより容易に水素原子が引き抜かれる3級炭素を有するアルキル基(具体例:イソプロピル基)、アリール基、ビニル基、メルカブト基、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができる。特に、3級炭素を有するアルキル基の場合は、スルホン化後もこの3級炭素を有するアルキル基がポリマー中に残存しやすいため、架橋反応点として効率よくこの官能基が作用し、より高度に架橋した架橋高分子電解質が得られるため好ましい。

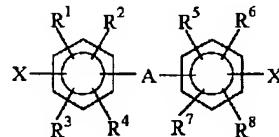
【0012】スルホン化反応前のポリアリーレンとしては、(a)主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位(以下、単位(A)という)を含むポリアリーレン系重合体であることが、上記単位(A)により主鎖中に屈曲性構造を有するために韌性が高く、好ましい。

【0013】また、上記単位(A)と、(b)主鎖に電子吸引性基を有しない芳香族化合物単位(以下、単位(B)という)とを含むポリアリーレン系共重合体であることが、単位(B)によりスルホン酸基の導入上限量を制御でき、スルホン化しても韌性および耐熱性が低下しにくく、韌性、機械的強度、弾性率、抗膨潤性に優れたものであるので、よりこのましい。

【0014】(1)単位(A)を構成するモノマー単位(A)を構成するモノマー(以下、「モノマー(A)」)として、好ましくは、下記一般式(a1-1m)、(a1-2m)および(a2m)で表されるモノマー(以下、順に「モノマー(A1)」、「モノマー(A2)」、「モノマー(A3)」)という)が挙げられる。

【0015】

【化8】



20

…(a1-1m)

(一般式(a1-1m)中、Xは独立に塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または-OSO₂Y(ここで、Yはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す)であり、Aは電子吸引性基であり、R¹～R⁸は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【0016】上記一般式(a1-1m)中、電子吸引性基(A)としては、-CO-、-CONH-、-(CF₂)_p-(ここで、pは1～10の整数である)、-C(CF₃)₂-、-COO-、-SO-、-SO₂-などが挙げられる。

【0017】同じく、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基などが、フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられる。3級炭素を有するイソプロピル基などは、架橋反応の際の架橋点として作用し、効率よく架橋反応が起こるためこのましい。

【0018】おなじく、-OSO₂Y中のZとしては、アルキル基としてメチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としてトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが、アリール基としてフェニル基、p-トリル基などが挙げられる。

【0019】上記モノマー(A1)の具体例を次にします。(A1-1)4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブロモベンゾフェノン、2,4'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジブロモベンゾフェノン、4,4'-ジヨードベンゾフェノン、2,4'-ジヨードベンゾフェノン、3,3'-

ジョードベンゾフェノン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン。

【0020】(A1-2) 4,4'-ジクロロベンズアニリド、3,3'-ジクロロベンズアニリド、3,4'-ジクロロベンズアニリド、4,4'-ジプロモベンズアニリド、3,3'-ジプロモベンズアニリド、3,4'-ジプロモベンズアニリド、4,4'-ジヨードベンズアニリド、3,3'-ジヨードベンズアニリド、3,4'-ジヨードベンズアニリド。

【0021】(A1-3) ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、ビス(クロロフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(クロロフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(クロロフェニル)デカフルオロベンタン、ビス(クロロフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(クロロフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(クロロフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(クロロフェニル)エイコサフルオロデカン、ビス(プロモフェニル)ジフルオロメタン、ビス(プロモフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(プロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(プロモフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(プロモフェニル)デカフルオロベンタン、ビス(プロモフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(プロモフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(プロモフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(プロモフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(プロモフェニル)エイコサフルオロデカン、ビス(ヨードフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ヨードフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ヨードフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ヨードフェニル)デカフルオロベンタン、ビス(ヨードフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ヨードフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ヨードフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ヨードフェニル)エイコサフルオロデカン。

【0022】(A1-4) 2,2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-プロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-プロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン。

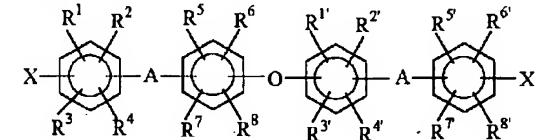
【0023】(A1-5) 4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル、4-ブ

ロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル(A1-6) ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(3-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(3-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホキシド。

【0024】(A1-7) ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(3-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(3-ヨードフェニル)スルホン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホン。

【0025】

【化9】



… (a1-2m)

(一般式 (a1-2m) 中、X、R¹～R⁸は、式 (a1-1m) に関して定義したとおりであり、Aは独立に式 (a1-1m) に関して定義したとおりの電子吸引性基であり、R^{1'}～R^{8'}は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

上記一般式 (a1-2m) 中のアルキル基、フルオロアルキル基としては、一般式 (a1-1m) に関して定義したとおりのものである。

【0026】上記モノマー (A2) の具体例を次にします。(A2-1) 4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル。

【0027】(A2-2) 4,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベ

9

ンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル。

【0028】(A2-3) 4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル。

【0029】(A2-4) 4,4'-ビス(4-クロロフェニル)ジフ

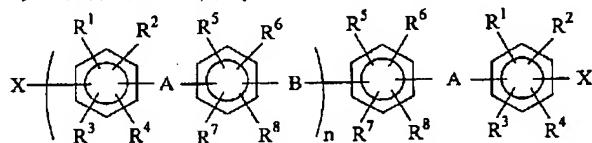
11

ル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3,4'-ビス[(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3,4'-ビス[(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3,4'-ビス[(4-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(4-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3,4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3,4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3,4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル。

12

【0032】

【化10】



... (a 2 m)

※50※ (一般式 (a 2 m) 中、Aは独立に式 (a 1 - 1 m) で

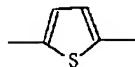
13

定義したとおりの電子吸引性基であり、Bは独立に電子供与性の原子または2価の基であり、Xは独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、R¹～R⁸は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、nは2以上、好ましくは2～100、特に好ましくは2～80の整数である。)

【0033】上記一般式 (a 2m) 中の電子供与性の原子または2価の基 (B) としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、

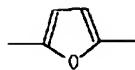
(0034)

【化 1 1】



* [0035]

【化12】

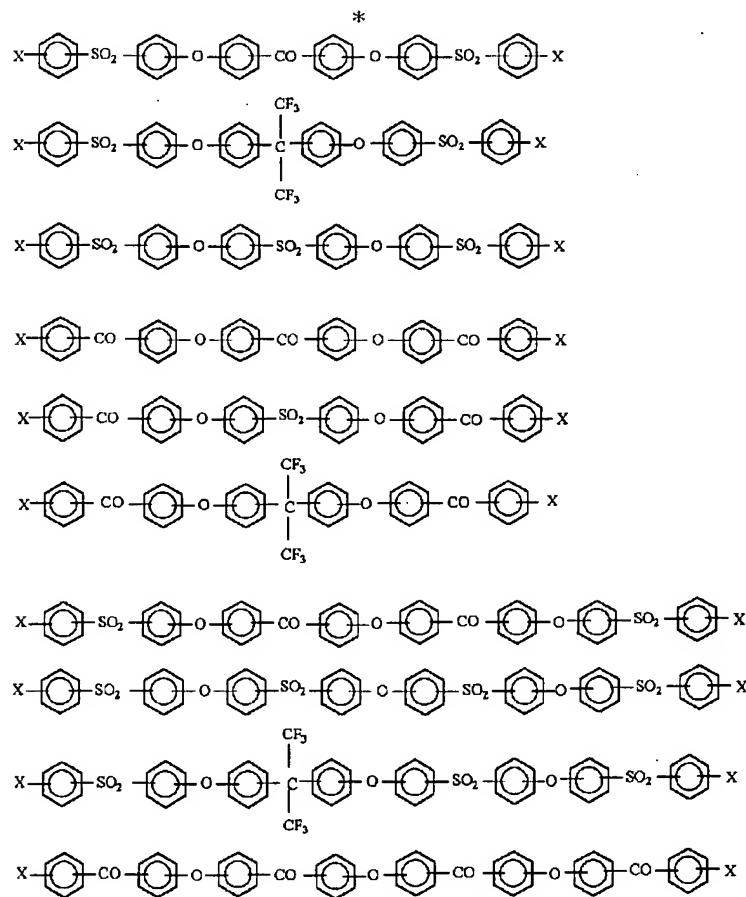


などが挙げられる。

【0036】上記モノマー(A3)の具体例としては、例えば、2,2-ビス[4-*lbrace*4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ]フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-*lbrace*4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ]フェニル]スルホン、および下記の化学式で示されるものが挙げられる。

〔0037〕

【化13】



[上記式中、Xは一般式 (a 2 m) に関して定義したとおりである。]

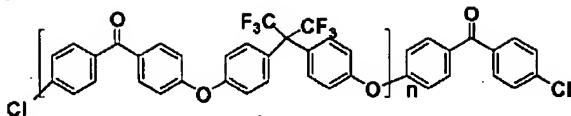
【0038】本発明で使用できる上記モノマー(A3)としては、n=2で示される单量体の他、nが2よりも大きな「オリゴマー」ないし「ポリマー」も使用でき。※

※る。例として、分子末端に芳香族クロライドを有する構造のオリゴマーまたはポリマーの具体的構造式を挙げる
と下記のとおりである。

〔0039〕

【化14】

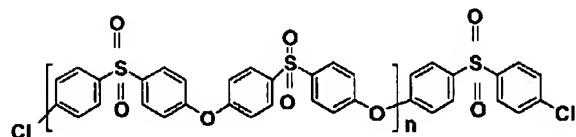
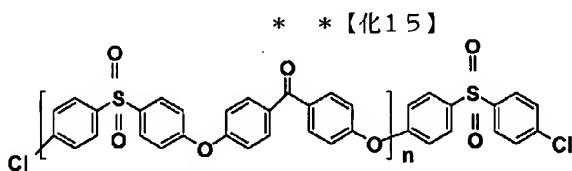
15



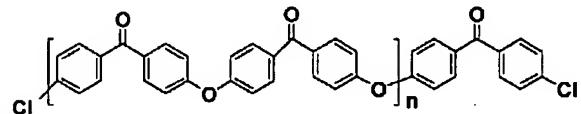
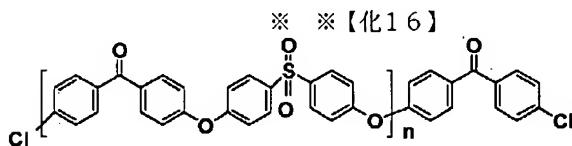
16



【0040】



【0041】

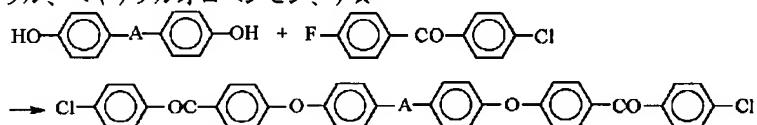


【0042】モノマー（A3）は、例えば、電子供与性基が—O—の場合、電子吸引性基（A）で連結されたビスフェノールと、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デ★

★カフルオロビフェニル、2,5-ジフルオロベンゾフェノン、1,3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させて合成することができる。好ましくは、活性芳香族ジハライドとして反応性の異なるハロゲン原子を一個づつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、下記反応のように、フッ素原子が優先してフェノキシドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。

【0043】

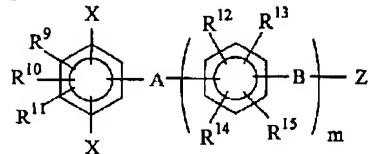
【化17】



【0044】(2) 単位(B)を構成するモノマー
単位(B)を構成するモノマー(以下、モノマー(B)
という)として、好ましくは、下記一般式(b1m)～
(b4m)で表されるものモノマー。(以下、各々、順に
「モノマー(B1)」、「モノマー(B2)」、「モノ
マー(B3)」、「モノマー(B4)」という)が挙げ
られる。

【0045】

【化18】



…(b1m)

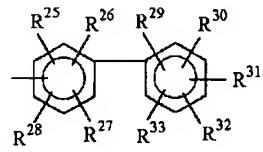
(一般式(b1m)中、Aは式(a1-1m)に関して定義したとおりの電子吸引性基であり、Bは独立に式(a2m)に関して定義したとおりの電子供与性の原子又は基であり、Xは独立に塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、R⁹～R¹⁵は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、Zはアリール基であり、mは0、1または2の整数である。)

上記アルキル基またはフルオロアルキル基としては、式(a1-1m)に関して定義したとおりである。イソプロピル基などの3級炭素を有するアルキル基であると、架橋反応の際、架橋反応点として作用し、高度の架橋した架橋高分子電解質がえられるので好ましい。

【0046】上記Zに係るアリール基としては、例え
ば、フェニル基、ナフチル基、式：

【0047】

【化19】

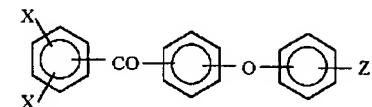
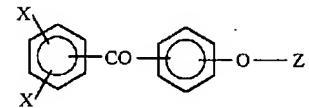
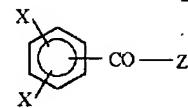


(式中、R²⁵～R³³は式(b1m)に関してR⁹～R¹⁵で定義したものと同じである。)で表されるビフェニル基が挙げられる。

【0048】モノマー(B1)としては、例えば、以下の式で表される化合物が挙げられる。

【0049】

【化20】

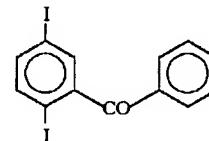
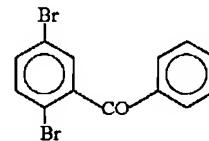
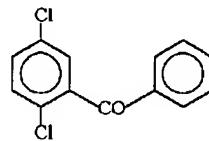


[式中、X及びZは一般式(b1m)で定義したとおりである。]

【0050】さらに具体的には、モノマー(B1)の例としては、2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、4'-フェノキシフェニル2,5-ジクロロベンゾエート、4'-フェノキシフェニル2,4-ジクロロベンゾエート、また、下記式で表されるものが挙げられる。

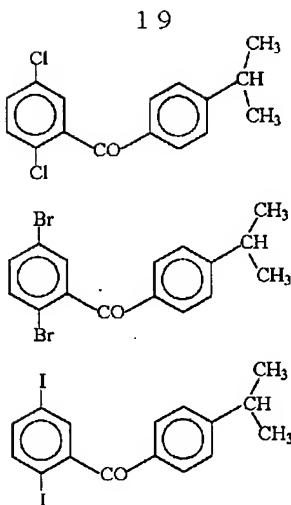
【0051】

【化21】

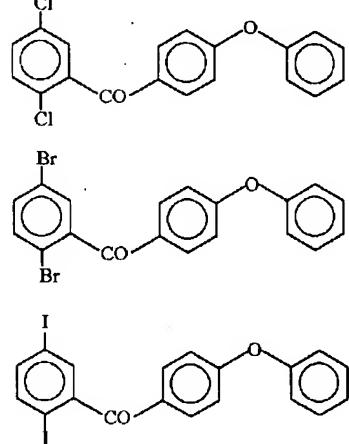


【0052】

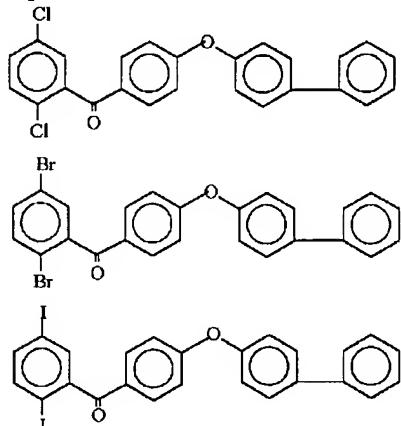
【化22】



【0053】
【化23】

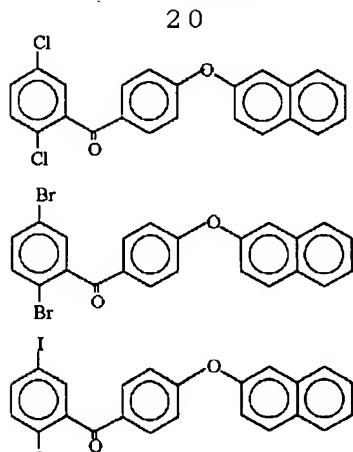


【0054】
【化24】



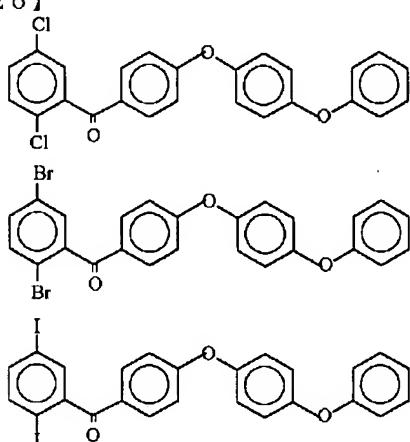
【0055】
【化25】

10



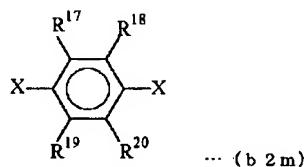
【0056】
【化26】

20



30 【0057】モノマー(B1)は、例えば、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシ]ベンゾフェノンを例にとると、2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノンとp-フェノキシフェノールとを出発反応原料とし、これに炭酸カリウムを加えて反応性の高いフェノキシドに変え、また反応溶媒として、ジメチルアセトアミド、トルエン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系双極子極性溶媒などを用い、反応温度80~200°Cで1~30時間反応させることにより、合成することができる。

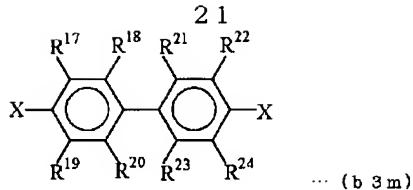
40 【0058】
【化27】



【0059】
【化28】

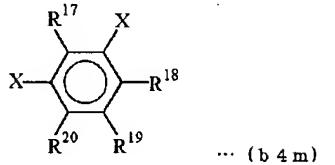
22

メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニル。上記のなかでも好ましいものは、4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジプロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロペニルビフェニルである。



【0060】

【化29】



(上記一般式 (b 2m)、(b 3m) および (b 4m) 中、Xは独立に塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または $-\text{OSO}_2\text{Y}$ (ここで、Yはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す)であり、R¹⁷～R²⁴は、同一または異なり、水素原子、フッ素原子、アリル基、アルキル基またはフルオロアルキル基である。)

【0061】一般式 (b 2m)～(b 4m)において、R¹⁷～R²⁴がアルキル基の場合は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられ、フルオロアルキル基の場合は、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられる。

【0062】上記モノマー (B 2) の具体例としては、次のものが挙げられる。p-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジブロモトルエン、2,5-ジヨードトルエン、2,5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、2,5-ジブロモ-p-キシレン、2,5-ジヨード-p-キシレン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,5-ジブロモベンゾトリフルオライド、2,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジブロモ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジヨード-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン。上記のなかでも好ましいものは、p-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライドである。

【0063】上記モノマー (B 3) の具体例としては、次のものが挙げられる。4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロペニルビフェニル、4,4'-ジブロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル、4,4'-ジブロモオクタフルオロビフェニル、4,4'-

10 10

10 20

20 30

30 40

40 50

50 60

60 70

70 80

80 90

90 100

100 110

110 120

120 130

130 140

140 150

150 160

160 170

170 180

180 190

190 200

200 210

210 220

220 230

230 240

240 250

250 260

260 270

270 280

280 290

290 300

300 310

310 320

320 330

330 340

340 350

350 360

360 370

370 380

380 390

390 400

400 410

410 420

420 430

430 440

440 450

450 460

460 470

470 480

480 490

490 500

500 510

510 520

520 530

530 540

540 550

550 560

560 570

570 580

580 590

590 600

600 610

610 620

620 630

630 640

640 650

650 660

660 670

670 680

680 690

690 700

700 710

710 720

720 730

730 740

740 750

750 760

760 770

770 780

780 790

790 800

800 810

810 820

820 830

830 840

840 850

850 860

860 870

870 880

880 890

890 900

900 910

910 920

920 930

930 940

940 950

950 960

960 970

970 980

980 990

990 1000

1000 1010

1010 1020

1020 1030

1030 1040

1040 1050

1050 1060

1060 1070

1070 1080

1080 1090

1090 1100

1100 1110

1110 1120

1120 1130

1130 1140

1140 1150

1150 1160

1160 1170

1170 1180

1180 1190

1190 1200

1200 1210

1210 1220

1220 1230

1230 1240

1240 1250

1250 1260

1260 1270

1270 1280

1280 1290

1290 1300

1300 1310

1310 1320

1320 1330

1330 1340

1340 1350

1350 1360

1360 1370

1370 1380

1380 1390

1390 1400

1400 1410

1410 1420

1420 1430

1430 1440

1440 1450

1450 1460

1460 1470

1470 1480

1480 1490

1490 1500

1500 1510

1510 1520

1520 1530

1530 1540

1540 1550

1550 1560

1560 1570

1570 1580

1580 1590

1590 1600

1600 1610

1610 1620

1620 1630

1630 1640

1640 1650

1650 1660

1660 1670

1670 1680

1680 1690

1690 1700

1700 1710

1710 1720

1720 1730

1730 1740

1740 1750

1750 1760

1760 1770

1770 1780

1780 1790

1790 1800

1800 1810

1810 1820

1820 1830

1830 1840

1840 1850

1850 1860

1860 1870

1870 1880

1880 1890

1890 1900

1900 1910

1910 1920

1920 1930

1930 1940

1940 1950

1950 1960

1960 1970

1970 1980

1980 1990

1990 2000

2000 2010

2010 2020

2020 2030

2030 2040

2040 2050

2050 2060

2060 2070

2070 2080

2080 2090

2090 2100

2100 2110

2110 2120

2120 2130

2130 2140

2140 2150

2150 2160

2160 2170

2170 2180

2180 2190

2190 2200

2200 2210

2210 2220

2220 2230

2230 2240

2240 2250

2250 2260

2260 2270

2270 2280

2280 2290

2290 2300

2300 2310

2310 2320

2320 2330

2330 2340

2340 2350

2350 2360

2360 2370

2370 2380

2380 2390

2390 2400

2400 2410

2410 2420

2420 2430

2430 2440

2440 2450

2450 2460

2460 2470

2470 2480

2480 2490

2490 2500

2500 2510

2510 2520

2520 2530

2530 2540

2540 2550

2550 2560

2560 2570

2570 2580

2580 2590

2590 2600

2600 2610

2610 2620

2620 2630

2630 2640

2640 2650

2650 2660

2660 2670

2670 2680

2680 2690

2690 2700

2700 2710

2710 2720

2720 2730

2730 2740

2740 2750

2750 2760

2760 2770

2770 2780

2780 2790

2790 2800

2800 2810

2810 2820

2820 2830

2830 2840

2840 2850

2850 2860

2860 2870

2870 2880

2880 2890

2890 2900

2900 2910

2910 2920

2920 2930

2930 2940

2940 2950

2950 2960

2960 2970

2970 2980

2980 2990

2990 3000

3000 3010

3010 3020

3020 3030

3030 3040

3040 3050

3050 3060

3060 3070

3070 3080

3080 3090

3090 3100

3100 3110

3110 3120

3120 3130

3130 3140

3140 3150

3150 3160

3160 3170

3170 3180

3180 3190

3190 3200

3200 3210

3210 3220

3220 3230

3230 3240

3240 3250

3250 3260

3260 3270

3270 3280

3280 3290

3290 3300

3300 3310

3310 3320

3320 3330

3330 3340

3340 3350

3350 3360

3360 3370

3370 3380

3380 3390

3390 3400

3400 3410

3410 3420

3420 3430

3430 3440

3440 3450

3450 3460

3460 3470

3470 3480

3480 3490

3490 3500

3500 3510

3510 3520

3520 3530

3530 3540

3540 3550

3550 3560

3560 3570

3570 3580

3580 3590

3590 3600

3600 3610

3610 3620

3620 3630

3630 3640

3640 3650

3650 3660

3660 3670

3670 3680

3680 3690

3690 3700

3700 3710

3710 3720

3720 3730

3730 3740

3740 3750

3750 3760

3760 3770

3770 3780

3780 3790

3790 3800

3800 3810

3810 3820

3820 3830

3830 3840

3840 3850

3850 3860

3860 3870

3870 3880

3880 3890

3890 3900

3900 3910

3910 3920

3920 3930

3930 3940

3940 3950

3950 3960

3960 3970

3970 3980

3980 3990

3990 4000

4000 4010

4010 4020

4020 4030

4030 4040

4040 4050

4050 4060

4060 4070

4070 4080

4080 4090

4090 4100

4100 4110

4110 4120

4120 4130

4130 4140

4140 4150

4150 4160

4160 4170

4170 4180

4180 4190

4190 4200

4200 4210

4210 4220

4220 4230

4230 4240

4240 4250

4250 4260

4260 4270

4270 4280

4280 4290

4290 4300

4300 4310

4310 4320

4320 4330

4330 4340

4340 4350

4350 4360

4360 4370

4370 4380

4380 4390

4390 4400

4400 4410

4410 4420

4420 4430

4430 4440

4440 4450

4450 4460

4460 4470

4470 4480

4480 4490

4490 4500

4500 4510

4510 4520

4520 4530

4530 4540

4540 4550

4550 4560

4560 4570

4570 4580

4580 4590

4590 4600

4600 4610

4610 4620

4620 4630

4630 4640

4640 4650

4650 4660

4660 4670

4670 4680

4680 4690

4690 4700

4700 4710

4710 4720

4720 4730

4730 4740

4740 4750

4750 4760

4760 4770

4770 4780

4780 4790

4790 4800

4800 4810

4810 4820

4820 4830

4830 4840

4840 4850

4850 4860

4860 4870

4870 4880

4880 4890

4890 4900

4900 4910

4910 4920

4920 4930

4930 4940

4940 4950

4950 4960

4960 4970

4970 4980

4980 4990

4990 5000

5000 5010

5010 5020

5020 5030

5030 5040

5040 5050

5050 5060

5060 5070

5070 5080

5080 5090

5090 5100

5100 5110

5110 5120

5120 5130

5130 5140

5140 5150

5150 5160

5160 5170

5170 5180

5180 5190

5190 5200

5200 5210

5210 5220

5220 5230

5230 5240

5240 5250

5250 5260

5260 5270

5270 5280

5280 5290

5290 5300

5300 5310

5310 5320

5320 5330

5330 5340

5340 5350

5350 5360

5360 5370

5370 5380

5380 5390

5390 5400

5400 5410

5410 5420

5420 5430

5430 5440

5440 5450

5450 5460

5460 5470

5470 5480

5480 5490

5490 5500

5500 5510

5510 5520

5520 5530

5530 5540

5540 5550

5550 5560

5560 5570

5570 5580

5580 5590

5590 5600

5600 5610

5610 5620

5620 5630

5630 5640

5640 5650

5650 5660

5660 5670

5670 5680

5680 5690

5690 5700

5700 5710

5710 5720

5720 5730

5730 5740

5740 5750

5750 5760

5760 5770

5770 5780

5780 5790

5790 5800

5800 5810

5810 5820

5820 5830

5830 5840

5840 5850

5850 5860

5860 5870

5870 5880

5880 5890

5890 5900

5900 5910

5910 5920

5920 5930

5930 5940

5940 5950

5950 5960

5960 5970

5970 5980

5980 5990

5990 6000

6000 6010

6010 6020

6020 6030

6030 6040

6040 6050

6050 6060

6060 6070

6070 6080

6080 6090

6090 6100

6100 6110

6110 6120

6120 6130

6130 6140

6140 6150

6150 6160

6160 6170

6170 6180

6180 6190

6190 6200

6200 6210

6210 6220

6220 6230

6230 6240

6240 6250

6250 6260

6260 6270

6270 6280

6280 6290

6290 6300

6300 6310

6310 6320

6320 6330

6330 6340

6340 6350

6350 6360

6360 6370

6370 6380

6380 6390

6390 6400

6400 6410

6410 6420

6420 6430

6430 6440

6440 6450

6450 6460

6460 6470

6470 6480

6480 6490

6490 6500

6500 6510

6510 6520

6520 6530

6530 6540

6540 6550

6550 6560

6560 6570

6570 6580

6580 6590

6590 6600

6600 6610

6610 6620

6620 6630

6630 6640

6640 6650

6650 6660

6660 6670

6670 6680

6680 6690

6690 6700

6700 6710

6710 6720

6720 6730

6730 6740

6740 6750

6750 6760

6760 6770

6770 6780

6780 6790

6790 6800

6800 6810

6810 6820

6820 6830

6830 6840

6840 6850

6850 6860

6860 6870

6870 6880

6880 6890

6890 6900

6900 6910

6910 6920

6920 6930

6930 6940

6940 6950

6950 6960

6960 6970

6970 6980

6980 6990

6990 7000

7000 7010

7010 7020

7020 7030

7030 7040

7040 7050

7050 7060

7060 7070

7070 7080

7080 7090

7090 7100

7100 7110

7110 7120

7120 7130

7130 7140

7140 7150

7150 7160

7160 7170

7170 7180

7180 7190

7190 7200

7200 7210

<p

23

ル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

【0069】また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0070】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好ましい。

【0071】上記触媒系に使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることできるが、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0072】また、触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

24

【0073】触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0074】触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0075】また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、重合が十分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になるという問題がある。

【0076】さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001~100モル、好ましくは0.01~1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となるという問題がある。

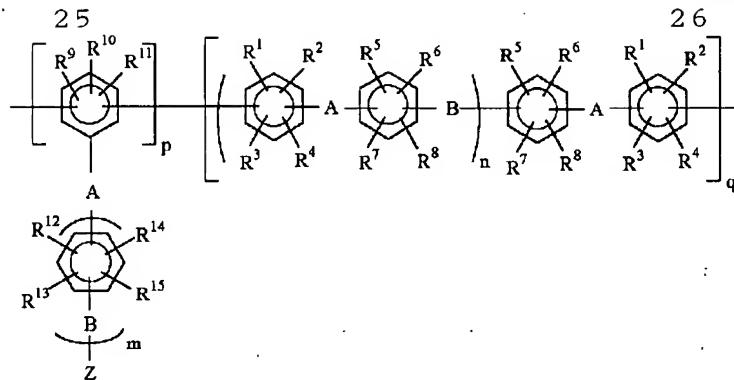
【0077】ポリアリーレン系共重合体の合成のため使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクタムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1~90重量%、好ましくは5~40重量%である。

【0078】また、ポリアリーレン系共重合体を重合する際の重合温度は、通常、0~200°C、好ましくは50~120°Cである。また、重合時間は、通常、0.5~100時間、好ましくは1~40時間である。

【0079】ここで、例えば、モノマー(A3)とモノマー(B1)を用いて上記の条件で重合させることにより、一般式：

【0080】

【化30】



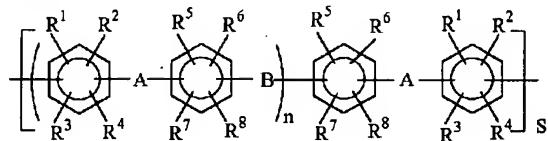
(ここで、A、B、Z、R¹～R¹⁵、m及びnは上述のとおりであり、p及びqは独立にそれぞれの繰返し単位の数を示し、p／qの比（即ち、上記二つの繰返し単位のモル比）は99／1～20／80である。）で表される共重合体が得られる。

【0081】ポリアリーレン系共重合体の構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、1,230～1,250 cm⁻¹のC—O—C吸収、1,640～1,660 cm⁻¹のC=O吸収などにより確認でき、また、核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）により、6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0082】(4) ポリアリーレン系重合体の合成
上記ポリアリーレン系共重合体の場合と同様な方法・条件によって、モノマー（A3）のみを原料として用いて、下記構造式（A）のポリアリーレン系重合体を合成することができる。

【0083】

【化31】



…(A)（ここで、A、B、Z、R¹～R⁸、及びnは上述のとおりであり、sは繰返し単位の数を示す。）

【0084】(5) ポリアリーレン系（共）重合体のスルホン化

次に、スルホン酸基を有する（共）重合体は、スルホン酸基を有しない上記（共）重合体に、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。

【0085】スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、公知の条件でスルホン化することができる。

【0086】溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの*50

*エーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50～200°C、好ましくは-10～100°Cである。また、反応時間は、通常、0.5～1,000時間、好ましくは1～200時間である。

20 【0087】このようにして得られる、本発明のスルホン酸基含有（共）重合体中の、スルホン酸基量は、0.5～3ミリグラム当量/g、好ましくは0.8～2.8ミリグラム当量/gである。0.5ミリグラム当量/g未満では、プロトン伝導性が上がり、一方3ミリグラム当量/gを超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

【0088】上記のスルホン酸基量は、モノマー（A）とモノマー（B）の使用割合、さらにモノマー（A）およびモノマー（B）の種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

【0089】また、このようにして得られるスルホン酸基含有ポリアリーレン系（共）重合体のスルホン化前の前駆体のポリマーの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、10×10³～1,000×10³、好ましくは20×10³～800×10³である。10×10³未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不十分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、1,000×10³を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

40 【0090】なお、スルホン酸基含有ポリアリーレン系（共）重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、1,030～1,045 cm⁻¹、1,160～1,190 cm⁻¹のS=O吸収、1,130～1,250 cm⁻¹のC—O—C吸収、1,640～1,660 cm⁻¹のC=O吸収などにより確認でき、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）により、6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0091】また、本発明に係るスルホン酸基含有（共）重合体とともに、硫酸、リン酸などの無機酸、カ

ルボン酸等の有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0092】2. [プロトン伝導性ポリマーの存在下における架橋性モノマーの重合]

プロトン伝導性ポリマーの存在下において架橋性モノマーをラジカル重合反応させることにより、本発明に係る架橋高分子電解質を得ることができる。プロトン伝導性ポリマーと架橋性モノマーの使用割合は、99.9~50/0.1~50重量比、好ましくは99.9~70/0.1~30である。

【0093】重合反応としては、熱、光または還元剤の作用によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤の存在下に、架橋性モノマーを反応させることができ。好ましい。

【0094】このラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾビス系ラジカル重合開始剤が挙げられる。有機過酸化物を用いると、より架橋反応が進行するので好ましい。

【0095】有機過酸化物の具体例としては、(1) アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチロイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、m-トルオイルベンゾイルパーオキサイド、などのジアシルパーオキサイド類；

【0096】(2) メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；

【0097】(3) 過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、p-メントンハイドロパーオキサイド、ジソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、t-ヘキシルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類；

【0098】(4) ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキサイド類；

【0099】(5) t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシビラート、t-ヘキシルパーオキシビラート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピル

モノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、ビス(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-トルオイルベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのパーオキシエステル類；

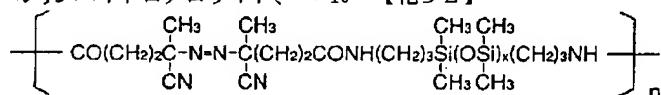
【0100】(6) 1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレート、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンなどのパーオキシケタール類；

【0101】(7) ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、その他、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイドなどが挙げられる。

【0102】アゾビス系ラジカル重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-(1-ヒドロキシブチル))プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルブチロビオンアミド]、2,2'-アゾビス(N-ブチル

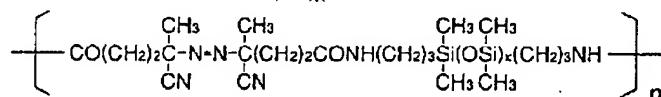
29

-2-メチルプロピオニアミド)、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオニアミド)、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジサルフェート・ジハイドレート、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、*10



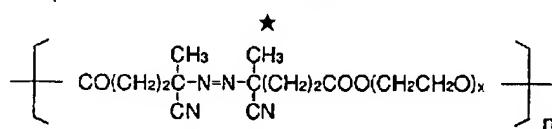
(分子量: 約30,000~40,000)

【0104】



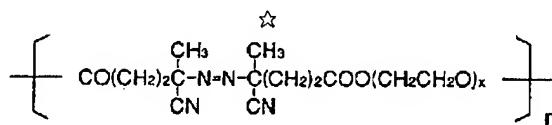
(分子量: 約70,000~90,000)

【0105】



(分子量: 約15,000~30,000)

【0106】



(分子量: 約25,000~40,000) なお、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類もラジカル重合開始剤として用いることができる。

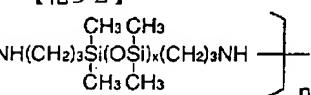
【0107】1分子中に2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーの重合性基の数は、好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、特に好ましくは5ないし6である。1分子中に2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーとしては、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチ

◆50

*2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオニアミジン]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミドキシム)、ジメチル2,2'-アゾビスブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)および下記式で表される重合体などが挙げられる。

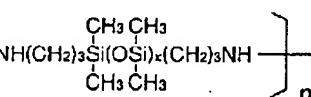
【0103】

【化32】

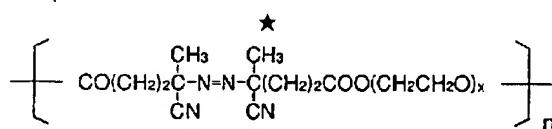


※【化33】

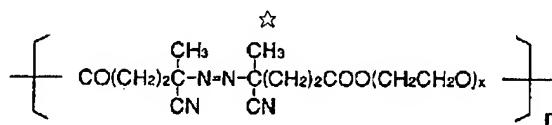
※



★【化34】



☆【化35】



◆ル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルにヒドロキシ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアラルキレン化ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、p-またはm-ジビニルベンゼン、トリエチレングリコールジビニルエーテルなどが挙げられる。

【0108】1分子中に2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーの市販品としては、例えば、KAYAR AD-DPHA、KAYARAD R-604、DPC A-20、-30、-60、-120、HX-620、

31

D-310、D-330（以上、日本化薬（株）製）ユピマーUV SA1002、SA2007（以上、三菱化学（株）製）、ビスコート #195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#700（大阪有機化学工業（株）製）、ライトアクリレート 4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、PE-4A、DPE-6A（以上、共栄社化学（株）製）、アロニックス M-208、M-210、M-215、M-220、M-240、M-305、M-309、M-315、M-325（以上、東亜合成（株）製）などが挙げられる。

【0109】本発明に係る架橋高分子電解質の製造方法において、電解質膜（プロトン伝導膜）を得るには、例えば、スルホン酸基含有共重合体を溶剤に溶解したのち、多官能ラジカル重合性モノマーおよびラジカル重合開始剤を混合したものを、キャスティングによりフィルム状に成形した後に加熱して、溶剤を揮散するとともに、その後より高い温度でラジカル重合・架橋反応させればよい。得られた架橋フィルムは、もはや溶剤には不溶性ないし難溶性のものであり、電解質膜（プロトン伝導膜）として用いることができる。

【0110】上記、キャスティング法における溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤にはさらにメタノールなどのアルコール系溶剤が混合されていてもよい。

【0111】本発明の製造方法で得られる架橋高分子電解質は、膜状体として、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性膜に利用可能である。

【0112】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0113】なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【重量平均分子量】スルホン化前の前駆体ポリマーの重量平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン（THF）を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0114】【スルホン酸基の量】得られたスルホン化ポリマーの水洗水がpH 4～6になるまで洗浄して、フリーアクセチル酸を除去後、十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF／水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン酸基の量（ミリグラム当量/g）を求めた。

32

【0115】【プロトン伝導度の測定】100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザ（HYP4192A）を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度20°C、50°C、100°Cにてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

【0116】【引っ張り強度、引っ張り伸度およびヤング率の測定】引っ張り強度、引っ張り伸度およびヤング率は、得られたフィルムの室温での引張試験によって測定した。

【0117】【フェントン試験】3重量%の過酸化水素に硫酸鉄・七水和物を鉄イオンの濃度が20ppmになるようにフェントン試薬を調製した。250ccのポリエチレン製溶液に200gのフェントン試薬を採取し、3cm×4cm、膜厚=55μmに切削した高分子電解膜を投入後、密栓後、45°Cの恒温水槽に浸漬させ、150hのフェントン試験を行った。フェントン試験後、フィルムを取り出し、イオン交換水にて水洗後、25°C・50%RH・12h状態調製を行い、各種物性測定を行った。フェントン試験における重量保持率は、下記の式により算出した。

フェントン試験における重量保持率（%）=フェントン試験後のフィルム重量/フェントン試験前のフィルム重量×100

【0118】-合成例1-【スルホン化ポリマー1の合成】

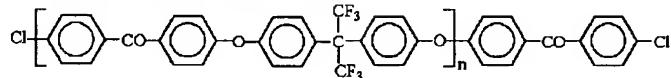
（オリゴマーの合成）攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックをとりつけた1Lの三つのフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロブロバン(ビスフェノールAF) 67.3g (0.20モル)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン(4,4'-DCBP) 60.3g (0.24モル)、炭酸カリウム 71.9g (0.52モル)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 300mL、トルエン150mLをとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し攪拌下 130°Cで反応させた。反応

により生成する水をトルエンと共に沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を130°Cから徐々に150°Cまで上げた。その後、反応温度を徐々に150°Cまで上げながら大部分のトルエンを除去し、150°Cで10時間反応を続けた後、4,4'-DCBP 10.0g (0.040モル)を加え、さらに5時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を沪過除去し、沪液を4Lのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を沪別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン 300mLに溶解した。これをメタノール4Lに再沈殿し、目的の化

33

合物95g (収率85%)を得た。

【0119】得られた重合体のGPC(THF溶媒)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は4,200、重量平均分子量は8,300であった。また、得られた重合体はTHF、NMP、DMAc、スルホランなどに可溶で、T*



…(I)

で表される構造を有すると推定され、該構造と上記の数平均分子量とからみて、nの平均値は7.8と求められた。

【0122】(ポリアリーレン系共重合体の合成)前記式(I)のオリゴマー28.4g (2.87mmol)、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン(DCPPB) 29.2g (67.1mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.37g (2.1mmol)、よう化ナトリウム1.36g (9.07mmol)、トリフェニルホスフィン7.34g (28.0mmol)、亜鉛末1.0g (168mmol)をフラスコにとり、乾燥窒素置換した。N-メチルピロリドン(NMP)130mlを加え、80℃に加熱し、4時間攪拌し、重合をおこなった。重合溶液をTHFで希釈し、塩酸/メタノールで凝固回収し、メタノール洗滌を繰り返し、THFで溶解、メタノールへ再沈殿による精製し、沪集したポリマーを真空乾燥し目的の共重合体50.7g (96%)を得た。GPC(THF)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は40,000、重量平均分子量は145,000であった。

【0123】(スルホン化ポリマー1の調製)上記で得た共重合体25gを500mlのセパラブルフラスコに入れ、96%硫酸250mlを加え、窒素気流下で24時間攪拌した。得られた溶液を大量のイオン交換水の中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。洗浄水のpHが中性になるまでポリマーの洗浄を繰り返した。乾燥して、29g (96%)のスルホン化ポリマーを得た。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は、1.70ミリグラム当量/gであった。

【0124】-合成例2-[スルホン化ポリマー2の合成]

2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン193.5g (540mmol)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン15.1g (60mmol)、ヨウ化ナトリウム11.7g (78mmol)、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド11.8g (1.8mmol)、トリフェニルホスフィン63.0g (240mmol)、亜鉛94.1g (1.44mol)を環流管、三方コックを取り付けた三口フラスコに入れ、70℃のオイルバスにつけ、窒素置換後、窒素雰囲気下にN-メチル-2-ピロリドン1,000mlを加え、反応を開始した。20時間反応後、N-メチル-2-ピロリドン500mlで希釈し、1:10塩酸/メタノール溶液に重合反応液を注ぎ、※50

34

* gは110℃、熱分解温度は498℃であった。

【0120】得られたオリゴマーは式(I):

【0121】

【化36】

※ポリマーを析出、洗浄後、ろ過、真空乾燥後、白色の粉

10 末を得た。収量は、153gであった。また、重量平均分子量は、159,000であった。得られたポリマーをN-メチル-2-ピロリドンを用いて製膜し、メタノール中に浸漬したが崩潤は観察されなかった。

【0125】上記得られたポリマー150gに対し、濃硫酸1,500mlを加え室温で24時間、攪拌しスルホン化反応を行った。反応後、大量の純水中に注ぎ、スルホン化ポリマーを析出させた。pH7になるまでポリマーの水洗浄を繰り返し、ろ過後、スルホン化ポリマーを回収し、90℃で真空乾燥した。スルホン化ポリマーの収量は、179gであった。スルホン化ポリマーのスルホン化当量は、2.45ミリグラム当量/gであった。

【0126】-実施例1-

上記合成例1で得られたスルホン化ポリマー1の10%NMP溶液900重量部(スルホン化ポリマー1固体分量90重量部)、架橋性モノマーとしてジベンタエリスリトリールヘキサアクリレートとジベンタエリスリトリールベンタアクリレートとの混合物(商品名:KAYARAD-DPHA(日本化薬(株)製))10重量部および過酸化物(ジ-*t*-ブチルバーオキサイド)1部を混合して均一なNMP溶液を調整した。

【0127】ドクターブレードを用い、このNMP溶液をガラス基板上に55μmの厚さで塗布した後、70℃にて1時間オーブンを用い予備乾燥させ、塗膜をガラス基板から剥がした。フィルムを耐熱テープでアルミ板上に固定化後、さらに170℃で1時間加熱処理し、架橋性モノマーの重合・架橋反応を行い目的とする架橋高分子電解膜を得た。次いで、塗膜中に残存するNMPを完全に除去するため、蒸留水中に室温で7日間浸漬させ、残存NMPを除去した。その後、フィルム乾燥を行った。

【0128】このフィルム状架橋高分子電解質についてN-メチルピロリドン(NMP)への不溶分を測定したところ、95重量%であり、高度に架橋されている構造のフィルムであることがわかった。フィルムを25℃・50%RH12時間状態調製後、各種物性測定を行った。結果を表1に示す。当該フィルムは、フェントン試験の前後で、フィルム劣化することなく、高いプロトン伝導性、高い引っ張り強度を維持し、極めて物性バランスの優れるものであった。

【0129】-比較例1-

上記実施例1において、重合・架橋を行わないで、スル

35

ホン化ポリマー1を100重量部用いて、フィルムを得た。各種物性測定結果を表1に示す。

【0130】-実施例2-

実施例1において、スルホン化ポリマー1に代えて、合成例2で得たするスルホン化ポリマー2を用いること以外は、実施例1と同様にしてフィルム状架橋高分子電解質を得た。各種物性測定結果を表1に示す。

*

【実施例・比較例】

ポリマー成分	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
スルホン化ポリマー1(重量部)	90		100	
スルホン化ポリマー2(重量部)		90		100
モノマー	KAYARAD-DPHA(日本化成製)(重量部)	10	10	—
重合開始剤	ジ- <i>t</i> -ブチルバーオキサイド(重量部)	1	1	—

【耐久試験データ】

フェントン試験前 (架橋反応後)	重量保持率(%)	100	100	100	100
	NMP不溶部(%)	95	96	0	0
	イオン交換容量	1.7	2.43	2.33	2.41
	プロトン伝導度(S/cm)at85°C, 90%RH	0.145	0.176	0.173	0.175
	重量平均分子量	276000	487000	458000	471000
	数平均分子量	67000	75200	74500	77300
	ヤング率(MPa)	2510	3250	3050	3080
	引っ張り強度(MPa)	67	102	88	89
	引っ張り伸び(%)	45	5.1	4.7	5.5
フェントン試験後	重量保持率(%)	97	100	0	0
	NMP不溶部(%)	93	92	塗測	塗測
	イオン交換容量	1.7	2.45	膜定	膜定
	プロトン伝導度(S/cm)at85°C, 90%RH	0.147	0.176	溶不	溶不
	重量平均分子量	274000	482000	解能	能
	数平均分子量	65800	74900	の。	の。
	ヤング率(MPa)	2490	3160	た	た
	引っ張り強度(MPa)	68	92	め	め
	引っ張り伸び(%)	55	5.1		

【0133】

【発明の効果】本発明によれば、本来必要とされる高いプロトン伝導性を維持し、かつ耐久性に極めて優れる架橋高分子電解質を提供することが可能になった。そして、この架橋高分子電解質は、プロトン伝導性ポリマーが架橋性モノマーにより高度に架橋されているため、特※

※に高耐久性の燃料電池のプロトン伝導膜として好適に使用することができる。また、このものは、一次電池用電解質、二次電池用電解質、表示素子、各種センサー、信30号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などの伝導膜として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H01M 8/10

H01M 8/10

Fターム(参考) 4J011 PA83 PA90 PA94 PC02
4J026 AC36 BA28 GA02
5G301 CD01
5H026 AA06 CX05 EE17 EE18